

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09090610 A**

(43) Date of publication of application: **04 . 04 . 97**

(51) Int. Cl. **G03F 7/00**  
**G03F 7/023**  
**G03F 7/039**  
**G03F 7/16**

(21) Application number: **07273650**

(22) Date of filing: **27 . 09 . 95**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **KAWACHI IKUO**  
**MIZUTANI KAZUYOSHI**  
**FUKINO KIYOTAKA**  
**KITADA KAZUYUKI**  
**ODA KAZUTAKA**

(54) **POSITIVE TYPE PHOTSENSITIVE  
PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE AND ITS  
PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure superior printing resistance and development latitude.

SOLUTION: A photosensitive layer contg. a high molecular acrylic or urethane compd. (a) insoluble in

water but soluble in an alkaline aq. soln. and alkali-soluble novolak resin (b) is disposed on a substrate to obtain the objective photosensitive planographic printing plate. One of the compd. (a) and the resin (b) forms a dispersed phase having 0.1-0.8 $\mu$ m max. major axis size and 0.05-0.6 $\mu$ m average major axis size.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-90610

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/00	5 0 3		G 0 3 F 7/00	5 0 3
7/023	5 1 1		7/023	5 1 1
7/039			7/039	
7/16			7/16	

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平7-273650	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成7年(1995)9月27日	(72) 発明者	河内 幾生 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	水谷 一良 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	吹野 清隆 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石井 陽一 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性平版印刷版およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 支持体上に、(a) 水不溶でかつアルカリ性水溶液可溶なアクリル系またはウレタン系高分子化合物と、(b) アルカリ可溶性ノボラック樹脂とを含み、前記高分子化合物または樹脂のいずれかが、最大長径0.1~0.8  $\mu\text{m}$  であって、平均長径0.05~0.6  $\mu\text{m}$  である分散相となる感光層を設けたポジ型感光性平版印刷版とする。

【効果】 耐刷力および現像ラチチュードがともに優れたものとなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、(a) 水不溶でかつアルカリ性水溶液可溶なアクリル系またはウレタン系高分子化合物と、(b) アルカリ可溶性ノボラック樹脂とを含み、前記高分子化合物または樹脂のいずれかが、最大長径0.1~0.8 $\mu\text{m}$ であって、平均長径0.05~0.6 $\mu\text{m}$ である分散相となる感光層を設けたポジ型感光性平版印刷版。

【請求項2】 連続走行する支持体の表面を粗面化した後、この支持体上に感光液を連続塗布し、塗布後の未乾燥状態の塗膜に走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルにより高压エアを吹き付け連続的に乾燥させて請求項1のポジ型感光性平版印刷版を得るポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項3】 連続走行する支持体の表面を粗面化した後、この支持体上に感光液を連続塗布し、塗布後の未乾燥状態の塗膜に走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルにより高压エアを吹き付けるとともに支持体の下面より加熱ロールにより加熱し連続的に乾燥させて請求項1のポジ型感光性平版印刷版を得るポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポジ型感光性平版印刷版およびその製造方法に関するものであり、詳しくは水不溶でかつアルカリ性水溶液可溶な高分子化合物とアルカリ可溶性ノボラック樹脂を含有する感光層を有するポジ型感光性平版印刷版およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来公知のポジ型感光性平版印刷版は、バインダーとしてノボラック型フェノール/クレゾール樹脂を用いていた。この平版印刷版はノボラック樹脂の性質上被膜がもろく耐摩耗性が劣るため、耐刷力が十分でない。さらに、耐薬品性が乏しくプレートクリーナーを頻繁に使用する印刷条件下や、UVインキを使用した場合、耐刷力が極めて不足する。

【0003】これらを解決するために、バインダーとして種々の高分子化合物の添加が検討されている。例えば、特公昭52-28401号、特開平1-291244号、特開平2-866号等の各公報に記載の高分子化合物が提案されている。

【0004】しかしながら、上記のバインダーはポジ型に作用する感光性化合物との相互作用が不十分なため、現像時の時間および温度の変動や、現像液の濃度の変動に対する許容性（いわゆる現像ラチチュード）が狭い。したがって、これらのバインダーを添加すると耐刷力および耐薬品性は向上するものの現像ラチチュードが劣化するという問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐刷力および現像ラチチュードがともに優れるポジ型感光性平版印刷版およびその製造方法を提供することであり、特に、プレートクリーナーを頻繁に使用する印刷条件下や、UVインキを使用した場合にも十分な耐刷力を有し、現像ラチチュードにも優れるポジ型感光性平版印刷版およびその製造方法を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、本発明は、下記(1)~(3)の構成を有する。

(1) 支持体上に、(a) 水不溶でかつアルカリ性水溶液可溶なアクリル系またはウレタン系高分子化合物と、

(b) アルカリ可溶性ノボラック樹脂とを含み、前記高分子化合物または樹脂のいずれかが、最大長径0.1~0.8 $\mu\text{m}$ であって、平均長径0.05~0.6 $\mu\text{m}$ である分散相となる感光層を設けたポジ型感光性平版印刷版。

(2) 連続走行する支持体の表面を粗面化した後、この支持体上に感光液を連続塗布し、塗布後の未乾燥状態の塗膜に走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルにより高压エアを吹き付け連続的に乾燥させて上記(1)のポジ型感光性平版印刷版を得るポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

(3) 連続走行する支持体の表面を粗面化した後、この支持体上に感光液を連続塗布し、塗布後の未乾燥状態の塗膜に走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルにより高压エアを吹き付けるとともに支持体の下面より加熱ロールにより加熱し連続的に乾燥させて上記(1)のポジ型感光性平版印刷版を得るポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

## 【0007】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0008】本発明のポジ型感光性平版印刷版は、下記(a)および(b)の化合物を含み、さらに下記(c)の化合物を含む感光層を有する。

【0009】(a) 水不溶でかつアルカリ性水溶液可溶なアクリル系またはウレタン系高分子化合物

(b) アルカリ可溶性ノボラック樹脂

(c) ポジ型に作用する感光性化合物

【0010】そして、このような感光層において、

(a) の高分子化合物または (b) のメボラック樹脂のいずれかが所定大きさの分散相となる。このような分散相は、(a) の高分子化合物と (b) のノボラック樹脂とが相溶しない場合に生じ、(a) のマトリックス相の中に (b) の球状または扁平な球状の分散相が存在するか、(b) のマトリックス相の中に (a) の球状または扁平な球状の分散相が存在する。ここで、このような分

散相をもつ構造を海島構造という。

【0011】本発明において海島構造の観察は、感光性平版印刷版をマイクローム等で切断して得た感光層断面に導電性をもたせた後、走査型電子顕微鏡（SEM）で写真撮影し、円または楕円状の分散相の大きさを画像解析装置によって評価することができる。撮影した際に画像が不鮮明な場合は、“ポリマーアロイとポリマーブレンド”（L. A. UTRACKI 著、西敏夫訳；東京化学同人）等に記載の方法に従って、感光層断面を例えば溶剤エッチングにより処理した後撮影するとより鮮明な画像が得られる。

【0012】海島構造を有する感光層断面のSEM写真の例を図1に示す。図1には、陽極酸化皮膜を形成した支持体上に設けられた感光層が支持体とともに示されており、感光層にて扁平な球状の分散相がマトリックス相中に存在している様子が観察される。

【0013】このような海島構造において、マトリックス相中に存在する分散相の大きさは、後述するように、塗布溶媒系や塗布後の乾燥条件等に依存するが、これらの条件を制御することで、最大長径が $0.8\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.6\mu\text{m}$ 以下であり、かつ平均長径が $0.6\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下である。このときの最大長径および平均長径は小さい方が好ましく、これらの下限値に特に制限はないが、通常最大長径が $0.1\mu\text{m}$ 程度、平均長径が $0.05\mu\text{m}$ 程度である。長径は、分散相粒子を上記のようにして画像解析を行って求めたものであり、円であるときは直径、楕円であるときは長径を意味する。

【0014】分散相の大きさを上記範囲に規制することで、耐刷力、現像ラチチュードがともに優れ、しかも、プレートクリーナーを頻繁に使用する印刷条件下や、UVインキを使用した場合にも十分な耐刷力を有し、現像ラチチュードにも優れたものとすることができる。そして、さらに好ましい範囲とすることで、耐刷力、現像ラチチュードが著しく優れたものとなる。

【0015】これに対し、最大長径が $0.8\mu\text{m}$ を超えたり、あるいは平均長径が $0.6\mu\text{m}$ を超えたものになると、部分的な耐摩耗性および耐薬品性の不足、または部分的な現像性の不足（島部の主成分が（a）水不溶でかつアルカリ性水溶液可溶性なアクリル系またはウレタン系高分子化合物の場合は耐摩耗性および耐薬品性が、島部の主成分が（b）アルカリ可溶性ノボラック樹脂の場合は現像性が不足する。）がマクロに影響し、耐刷力や現像ラチチュードに問題を生じる。

【0016】本発明のボジ型感光性平版印刷版は、連続走行する支持体を好ましくは粗面化した後、この支持体上に感光層形成用の感光性組成物を含む感光液を連続塗布乾燥して得られる。本発明のこのような製造方法において、感光層の海島構造の分散相を最大長径 $0.8\mu\text{m}$ 以下、平均長径 $0.6\mu\text{m}$ 以下にするためには、まず塗

布溶媒の選択が重要な要因であり、適切な塗布溶媒系を用いることで目的のサイズを有する海島構造になり、耐刷力および現像ラチチュードがともに優れる感光性平版印刷版を製造することが可能となる。塗布溶媒系の選択により分散相を小さくすることについては明確な論理を見いだせていないが、

【0017】本発明で使用する塗布溶媒としては、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン系、メタノール、エタノール、プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系、エチレングリコールモノメチルエーテル等のセロソルブ系、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン系、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド系、エチレンジクロライド等のハロゲン系、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート等のアセテート系、ジメトキシエタン等のエーテル系、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル系、N,N-ジメトキシアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系、N-メチルピロリドン等のピロリドン系、テトラメチルウレア等の尿素系、トルエン等の芳香族系、などが挙げられる。

【0018】なかでも、メチルエチルケトン、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド等が好ましい。

【0019】これらの溶媒は単独で用いても混合して使用してもよい。

【0020】本発明において、感光層の海島構造の分散相の大きさを所定のものにするには、前記の塗布溶媒系に加え、感光液塗布後の未乾燥状態の塗膜を乾燥させる条件も重要な要因となる。本発明では、塗布溶媒系等を選択することにより、通常の乾燥のみでも感光層の海島構造の分散相の大きさを所定のものにするのが可能であるが、本発明では、未乾燥状態の塗膜を急速乾燥させ、乾燥プロセスで生じる海島構造の生成時間を短縮制御することにより海島構造の成長を抑え分散相の最大長径を制御することがより確実に可能になる。急速乾燥の手段としては本発明で開示するように塗布後、乾燥プロセス途中において未乾燥状態の塗膜である未乾燥膜にウェブの走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルより高圧エアを吹き付けることが効果的である。これにより、感光層の海島構造の分散相の最大長径を $0.8\mu\text{m}$ 以下、平均長径を $0.6\mu\text{m}$ 以下に制御することが可能であり、耐刷力および現像ラチチュードがともに優れ、プレートクリーナーを頻繁に使用する印刷条件下やUVインキを使用した場合にも十分な耐刷力を有し、現像ラチチュードにも優れる平版印刷版を製造することができる。

【0021】本発明において、例えば支持体として粗面化されたアルミニウムウェブを用いて連続塗布乾燥を実施する装置の一構成例を図2に示す。

【0022】図2の装置は、粗面化されたアルミニウムウェブ1に対し感光液を塗布する塗布ヘッド2と、熱風による乾燥および高圧エアーを吹き付け高速乾燥を行う第1乾燥ゾーン3と、熱風による乾燥を行う第2乾燥ゾーン4とを有する。第1乾燥ゾーン3には熱風を送るための給気口5と高速乾燥を行うための高圧風発生装置9、熱交換器10、圧力計11、高圧風吹き出しノズル12および風量調節ダンパー18、19と、熱風を系外に排出するための排気口6とが設置されている。また第2乾燥ゾーン4には熱風を送るための給気口7と熱風を系外に排出するための排気口8とが設置されている。さらにこの装置の適宜の位置にはアルミニウムウェブ1を搬送するためのガイドロール13～17が設置されている。

【0023】このような装置では、5～150m/minで連続走行する粗面化されたアルミニウムウェブ1は塗布ヘッド2により感光液5～40ml/m<sup>2</sup>塗布され第1乾燥ゾーン3へ案内され通常温度50～150℃の熱風が給気口5から送り出され、ウェブ1に対して乾燥が進行する。蒸発した溶剤ガスは熱風に同伴し排気口6より系外に出される。この第1乾燥ゾーン3内入口付近で熱風による乾燥を受けた段階では、通常、塗膜は未乾燥状態である。

【0024】この未乾燥状態の塗膜の搬送位置にウェブ1の進行方向とほぼ直角に設置された高速吹き出しノズル12から吹き出した高速風により塗膜が極めて急速に乾燥される。

【0025】高速風吹き出しノズル12へはコンプレッサーあるいは高圧ブローアからなる高圧風発生装置9により生成した高圧エアーを熱交換器10により50℃～200℃に加熱し風量調節ダンパー18、19により所望の風量に調節した後、供給する。これにより所望の温度および風速のスリット状の高圧エアーを未乾燥状態の塗膜に激しく衝突させることにより極めて短時間に急速に溶剤を蒸発させ感光膜（感光層）を形成させることができる。通常高圧風のノズル12内圧力は300mmAq（H<sub>2</sub>O）～3kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは1000mmAq～1kg/cm<sup>2</sup>である。高圧風吹き出しノズル12の吹き出し風の風速は20m/s～300m/s程度である。また高速風吹き出しノズル12のスリット間隔は0.1mm～5mm程度であるが、0.3mm～1mmの範囲が望ましい。さらに高圧風のアルミニウムウェブ1への吹き付け角度は0°～90°までであるが、10°～60°が好適である。なお、ノズルの本数は図示例では2本としているが、乾燥負荷に応じ1～8本程度とすることができる。

【0026】また、本発明では、高速風による乾燥とともに加熱ロールによる乾燥を併用することが好ましく、例えばガイドロール14を加熱ロールとしてもよい。このような場合は、蒸気等の加熱媒体をロール内部に供給することによりロールの表面温度を80～200℃に加

熱することができる。このような加熱ロールによりアルミニウムウェブ1の下面からの伝導熱によって熱エネルギーを与えることができ、高圧ノズル風単独の場合よりも、さらに急激に溶剤を蒸発させることができる。したがって、さらに海島構造の分散相の径をより微細化させることが可能である。

【0027】このようにして第1乾燥ゾーン3で高速乾燥され、膜が形成され同時に膜内の構造が決定される。その後、ウェブ1は第2乾燥ゾーン4に案内され、給気口7からの100℃～150℃の熱風により加熱される。これにより、膜内に微量に残留する残留溶剤量が30～200mg/m<sup>2</sup>の範囲に制御される。また、溶剤ガスは排気口8から系外に排出される。

【0028】そして、これらの乾燥操作により所望の膜構造および膜質を達成することができる。

【0029】また、図示例では、第1乾燥ゾーン3で熱風乾燥を行ってから熱風乾燥と高圧風による乾燥とを併せて行うようにしているが、最初の熱風乾燥を省き、塗布後直ちに高圧風による乾燥を行うものとしてもかまわない。

【0030】本発明では図2のような塗布乾燥装置を用い、連続的に塗布乾燥することが効率的で好ましい。また支持体の粗面化も塗布ヘッド2の上流に粗面化手段を設けるなどして、支持体を連続走向させて連続的に行うことが生産性を向上させる上で好ましい。

【0031】なお、後記するフッ素系界面活性剤添加の影響により、海島構造とは異なる層を感光層表面に形成することがあるが、感光層形成用の全感光性組成物中20重量%以下であれば全く問題ない。

【0032】次に、前記(a)～(c)の化合物について説明する。

【0033】本発明に使用される(a)水不溶でかつアルカリ性水溶液可溶なアクリル系高分子化合物は、下記(1)～(4)に該当するモノマーのうち少なくとも一つから誘導される構造単位を有する共重合体である。

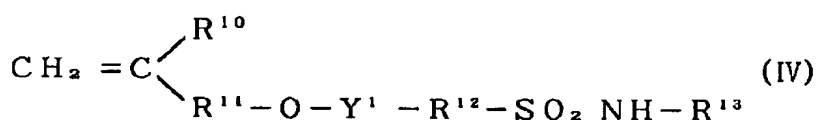
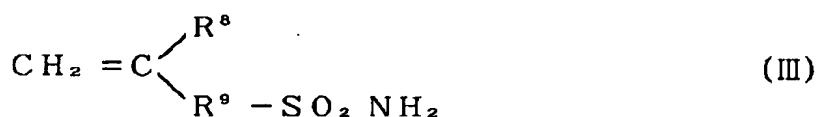
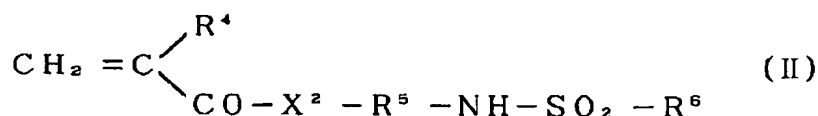
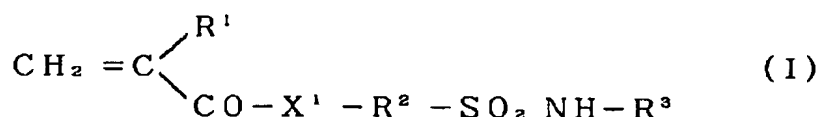
【0034】(1)芳香族水酸基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびヒドロキシステレン類、例えば、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-, m-, p-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート、o-, m-, p-ヒドロキシステレン等が挙げられる。

【0035】(2)アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0036】(3)1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物、例えば、下記式(I)～(V)で示される化合物。

【0037】

【化1】



【0038】式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  はそれぞれ $-\text{O}-$ または $-\text{NR}_7-$ を表わす。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$  はそれぞれ水素原子または $-\text{CH}_3$ を表わす。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{16}$  はそれぞれ置換基を有していてもよい炭素原子数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基を表わす。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^{13}$ は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表わす。また、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^{17}$ は置換基を有していてもよい炭素原子数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表わす。 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{14}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子または $-\text{CH}_3$ を表わす。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{15}$ はそれぞれ単結合または置換基を有していてもよい炭素原子数1~12のアルキレ\*

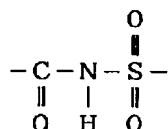
\*ン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基を表わす。 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$  はそれぞれ単結合または $-\text{C}-\text{O}-$ を表わす。

【0039】具体例としては、 $m$ -アミノスルホンルフェニルメタクリレート、 $N$ -( $p$ -アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド、 $N$ -( $p$ -アミノスルホンルフェニル)アクリルアミド等が挙げられる。

【0040】(4) 1分子中に、下記式(VI)で示される活性イミノ基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物、例えば $N$ -( $p$ -トルエンスルホンル)メタクリルイミド、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホンル)アクリルイミド等が挙げられる。

【0041】

【化2】



(VI)

【0042】上記(1)~(4)に該当するモノマーは、単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよいが、さらに重合可能な上記(1)~(4)以外のモノマーと組み合わせた共重合体であることが好ましい。この場合、上記(1)~(4)のモノマーから誘導される構造単位を10モル%以上、好ましくは20モル

%以上、さらに好ましくは25モル%以上有することが好ましい。このような、上記(1)~(4)のモノマーと組み合わせて用いられるモノマーは、例えば、下記(5)~(15)に挙げられる。

【0043】(5) 脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類、例えば、2

ーヒドロキシエチルアクリレートまたは2ーヒドロキシエチルメタクリレート。

【0044】(6) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等の(置換)アルキルアクリレート。

【0045】(7) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ピロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、グリジジメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等の(置換)アルキルメタクリレート。

【0046】(8) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリル酸アミド類。

【0047】(9) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、等のビニルエーテル類。

【0048】(10) ビニルアセテート、ビニルクロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

【0049】(11) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

【0050】(12) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

【0051】(13) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

【0052】(14) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

【0053】(15) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

【0054】さらに、これらのモノマーと共重合しうるモノマーを共重合させてもよい。これらの高分子化合物は、重量平均分子量が2000以上、数平均分子量が1000以上のものが好ましく用いられる。さらに好ましくは、重量平均分子量が5000~300000、数平

均分子量が2000~250000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~1.0のものである。

【0055】本発明に使用される水不溶でかつアルカリ性水溶液可溶なウレタン系高分子化合物は、例えば、特開昭63-124047号、特開昭63-287946号、特開平2-866号、特開平2-156241号の各公報に記載のウレタン系高分子化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10 【0056】本発明では上記のアクリル系高分子化合物とウレタン系高分子化合物とを併用してもよい。

【0057】本発明に使用される(b)アルカリ可溶性ノボラック樹脂としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, m-/p-の混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のアルカリ可溶性のノボラック樹脂を挙げることができる。これらのアルカリ可溶性のノボラック樹脂は、重量平均分子量が500~20000、数平均分子量が200~10000のものが用いられる。さらに、米国特許第4123279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素原子数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用してもよい。

20 【0058】本発明に使用される(c)ポジ型に作用する感光性化合物としては、具体的にはo-ナフトキノニアジド化合物がある。

30 【0059】本発明に使用されるo-ナフトキノニアジド化合物としては、特公昭43-28403号公報に記載されている1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステルであるものが好ましい。その他の好適なオルトキノンジアジド化合物としては、米国特許第3046120号および同第3188210号明細書中に記載されている1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルがある。その他の有用なo-ナフトキノニアジド化合物としては、数多くの特許に報告され、知られている。たとえば、特開昭47-5303号、同48-63802号、同48-63803号、同48-96575号、同49-38701号、同48-13354号、同37-18015号、同41-11222号、同45-9610号、同49-17481号、米国特許第2797213号、同3454400号、同第3544323号、同第3573917号、同第3674495号、同第3785825号、英国特許第1227602号、同第1251345号、同第1267005号、同第1329888号、同第1

330932号、ドイツ特許第854890号などの各公報や各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

【0060】本発明において特に好ましい $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物は、分子量1000以下のポリヒドロキシ化合物と1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリとの反応により得られる化合物である。このような化合物の具体例は、特開昭51-139402号、同58-150948号、同58-203434号、同59-165053号、同60-21445号、同60-134235号、同60-163043号、同61-18744号、同62-10645号、同62-10646号、同62-153950号、同62-178562号、特開平1-76047号、同2-213847号、米国特許第3102809号、同3126281号、同第3130047号、同第3148983号、同第3184310号、同第3188210号、同4636406号などの各公報や各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

【0061】これらの $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物を合成する際は、ポリヒドロキシ化合物のヒドロキシル基に対して1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドを0.2~1.2当量反応させることが好ましく、さらに0.3~1.0当量反応させることが好ましい。

【0062】また得られる $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物は、1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル基の位置および導入量の種々異なるものの混合物となるが、ヒドロキシル基がすべて1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステルで転換された化合物がこの混合物中に占める割合（完全にエステル化された化合物の含有量）は5モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは20~99モル%である。

【0063】また $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物を用いずにポジ型に作用する感光性化合物としては、例えば特公昭56-2696号の明細書等に記載されているオルトニトロカルビノールエステル基を有するポリマー化合物も本発明に使用することができる。

【0064】さらに光分解により酸を発生する化合物と、酸により解離する-C-O-C基または-C-O-Si基を有する化合物との組み合わせ系も本発明に使用することができる。

【0065】例えば光分解により酸を発生する化合物とアセタールまたはO, N-アセタール化合物との組み合わせ（特開昭48-89003号）、オルトエステルまたはアミドアセタール化合物との組み合わせ（特開昭51-120714号）、主鎖にアセタールまたはケタール基を有するポリマーとの組み合わせ（特開昭53-133429号）、エノールエーテル化合物との組み合わせ（特開昭55-12995号）、N-アシルイミノ炭素化合物との組み合わせ（特開昭55-126236

号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組み合わせ（特開昭56-17345号）、シリルエステル化合物との組み合わせ（特開昭60-10247号）およびシリルエーテル化合物との組み合わせ（特開昭60-37549号、特開昭60-121446号）などが挙げられる。

【0066】感光層を形成する感光性組成物中に含まれる本発明に用いられる（a）水不溶でかつアルカリ性水溶液可溶なアクリル系および／またはウレタン系高分子化合物の含有量は、全感光性組成物中の3~90重量%、好ましくは5~85重量%であることが好ましい。また、本発明に用いられる（b）アルカリ可溶性ノボラック樹脂の含有量は、全感光性組成物中の3~90重量%、好ましくは5~85重量%であることが好ましい。さらに（a）水不溶でかつアルカリ性水溶液可溶なアクリル系および／またはウレタン系高分子化合物と、（b）アルカリ可溶性ノボラック樹脂との重量比は3:97~97:3、好ましくは5:95~95:5であることが好ましい。また、本発明に用いられる（c）ポジ型に作用する感光性化合物の含有量は、全感光性組成物中の5~50重量%、好ましくは10~40重量%である。

【0067】このような量比とすることで、感光層の機能が十分になり、また海島構造の感光層が可能になる。

【0068】しかしながら、上記の重量比の感光性組成物を有する感光性平版印刷版のすべてが耐刷力・現像ラチチュードともに優れるわけではない。感光性組成物が上記の重量比であり、しかも感光層が海島構造を有し、その分散相が最大長径0.8 $\mu$ m以下、平均長径0.6 $\mu$ m以下である場合にのみ優れた性能を発揮する。

【0069】感光層は、前記（a）~（c）を含む感光性組成物により形成されるが、感光性組成物にはさらに必要に応じて、種々の添加剤を加えることができる。

【0070】例えば、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4115128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ $\Delta^4$ -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。さらに、有機酸類としては、特開昭60-88942号、



特開平2-96755号の各公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫黄類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキセン-2,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類および有機酸類の感光性組成物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0071】また、本発明における感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0072】本発明における感光性組成物中には、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8218号の各公報に記載されているオ-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハログニドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。このようなトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与え

る。

【0073】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料を挙げることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、感光性組成物全固形分に対し、0.01~10重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合で感光性組成物中に添加することができる。

【0074】さらに本発明の感光性組成物中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタルル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタアクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。

【0075】溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、感光性印刷版についていえば一般的に0.5~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の被膜特性は低下する。

【0076】本発明における感光層中には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性組成物の0.01~1重量%、さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0077】本発明に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例え

ば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記ような金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、さらにアルミニウムラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、この組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度である。

【0078】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように、両者を組み合わせた方法も利用することができる。このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0079】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の

量は1.0g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付く易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2714066号、同第3181461号、第3280734号および第3902734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート(例えばケイ酸ナトリウム水溶液)法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるかまたは電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3276868号、同第4153461号、同第4689272号に開示されているようなポリビニルホルホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0080】本発明のポジ型感光性平版印刷版は、支持体上にポジ型の感光性組成物で形成された感光層を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を、感光性組成物層の上にマツト層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩などから選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0081】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。すなわち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005~10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01~20重量%、好ましくは0.05~5重量%であり、浸漬濃度は20~90℃、好ましくは25~50℃であり、浸漬時間は0.1秒~20分、好ま

しくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に修正することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の被覆量は、2～200mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは5～100mg/m<sup>2</sup>である。上記の被覆量が2mg/m<sup>2</sup>よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m<sup>2</sup>より大きくても同様である。

【0082】また、本発明のポジ型感光性組成物で形成された感光層の表面には、真空焼き枠を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、かつ焼きボケを防ぐため、マット層が設けられる。具体的には特開昭50-125805号、特公昭57-6582号、同61-28986号の各公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭62-62337号公報に記載されているような固体粉末を熱融着させる方法などが挙げられる。本発明に用いられるマット層の平均径は100μm以下が好ましく、より好ましい範囲としては2～8μmである。平均径が大きくなると、細線が付き難く、ハイレイトドットも点減りし、調子再現上好ましくない。平均径が2μm以下では真空密着性が不十分で焼きボケを生じる。マット層の塗布量は5～200mg/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは20～150mg/m<sup>2</sup>である。塗布量がこの範囲より大きいと摩擦の原因となり、これよりも小さいと真空密着性が不十分となる。

【0083】上記のようにして作製されたポジ型感光性平版印刷版は、通常、像露光、現像処理を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。

【0084】本発明のポジ型感光性平版印刷版の現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、第3リン酸ナトリウム、第3リン酸カリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、第2リン酸カリウム、第2リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ほう酸ナトリウム、ほう酸カリウム、ほう酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミ

ン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジイミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせて用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素SiO<sub>2</sub>とアルカリ金属酸化物M<sub>2</sub>Oの比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号公報に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0085】さらに自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。本発明に使用される現像液および補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的に応じて必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤があげられる。さらに本発明に使用される現像液および補充液には必要に応じて、ヒドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、さらに有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることができる。上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせる用いることができる。

【0086】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。本発明の感光性平版印刷版を画像露光し、現像し、水洗およ

びまたはリンスおよび／またはガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行われる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行う方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0087】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、整面液を浸みこませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に0.03～0.8g/m<sup>2</sup>（乾燥重量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）などで高温に加熱され \*

（下塗り液）

β-アラニン	0.1 g
フェニルホスホン酸	0.05 g
メタノール	40 g
純水	60 g

【0092】さらにこのアルミニウム板に下記感光液Aを塗布し、100℃2分間熱風乾燥（熱風の風速2m/s）をしてポジ型感光性平版印刷版サンプルNo. 1を得た。乾燥後の塗布量は2.0g/m<sup>2</sup>であった。

【0093】（感光液A）

（a）水不溶でかつアルカリ性水溶液可溶な高分子化合※40

p-オクチルフェノールホルムアルデヒドノボラック	0.02 g
ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド	0.01 g
下記式（VII）の化合物	0.05 g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.05 g
4-（p-N, N-ジエトキシカルボニルアミノフェニル）-2, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン	0.02 g
4-（p-N-（p-ヒドロキシベンゾイルアミノフェニル）-2, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン	0.02 g
ピクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.03 g

\*る。この場合の加熱温度および時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行われている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等かけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0088】なお、印刷に用いられるインキは、UVインキや油性インキなどである。

【0089】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0090】実施例1

厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミスー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃、30秒間乾燥した、乾燥後の被覆量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

【0091】

※物（表1に記載のとおり）

（b）アルカリ可溶性ノボラック樹脂（表1に記載のとおり）

（c）ポジ型に作用する感光性化合物（表1に記載のとおり）

【0094】

21

22

メガファックF-177（大日本インキ化学工業（株）製、フッ素系界面活性剤）

0.06g

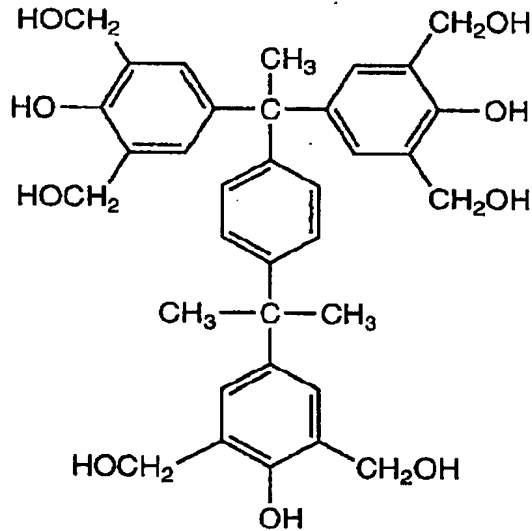
塗布溶媒（表1に記載のとおり）

\*【化3】

【0095】

\*

(VII)



【0096】サンプルNo. 1において、感光層塗膜の乾燥を図2に示す乾燥ゾーンで行い、塗布後約10秒後にスリットノズルにより3000mmAqの高圧エアーを未乾燥状態の塗膜に吹き付けるほかは同様にしてサンプルNo. 2を得た。なお、第1乾燥ゾーン3における乾燥時間は全体で15秒であり、熱風による乾燥の場合の熱風温度は80℃（風速5m/s）で、高圧エアーの温度は60℃（風速200m/s）とした。また、第2乾燥ゾーン4における乾燥時間は全体で20秒であり、熱風温度は120℃とした。

【0097】次に、サンプルNo. 1、No. 2の各々において、感光液Aのかわりに感光液Bを用いて同様にサンプルNo. 3、No. 4を作製した。感光液Bは感光液A中の（a）の高分子化合物、（b）のノボラック樹脂、

（c）の感光性化合物および塗布溶媒を表1に示すものにかえたものである。

※

※【0098】さらに、サンプルNo. 4において、高圧エアーの吹き付けによる乾燥のほか、ガイドロール14を加熱ロールに変更しての加熱乾燥を加えた乾燥を行うほかは同様にしてサンプルを作った。このときの加熱ロールによる乾燥は、高圧エアーの吹き付けによる乾燥とともに1.2秒間行った。表4に示す加熱温度に応じてサンプルNo. 5、No. 6とする。

【0099】また、感光液C～Gを各々使い、乾燥を表4に示すようにかえて、上記と同様にしてサンプルNo. 7～No. 16を作った。

【0100】感光液C～Gは、感光液A中の（a）の高分子化合物、（b）のノボラック樹脂、（c）の感光性化合物および塗布溶媒を表1～表3に示すものに各々かえたものである。

【0101】

【表1】

表 1


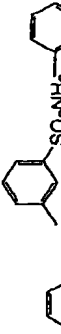
感光液	水不溶でかつアルカリ性水溶液 可溶高分子化合物 (g)	7%可溶性/ポリアク樹脂 (g)	お型に作用する 化合物 (g)	塗布溶媒 (g)
A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (-\text{CH}_2\text{C}-) \text{---} (\text{CH}_2\text{CH}-) \text{---} (\text{CH}_2\text{C}-) \text{---} (\text{CH}_2\text{C}-) \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \text{CONH} \quad \quad \quad \text{CN} \quad \quad \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array}$	クレゾール/アクリド/ポリアク樹脂 (メ : ア 比 = 6 : 4) 重量平均分子量 2500 未反応クレゾール 0.5 重量%含有	ナフキノン-1,2-ジアルデヒド (8)	γ-ブチロラクトン (12)
			スルホン酸クロリドと2,3,4- トリヒドロキシベンゾフェノンとの エステル化物 (エステル 化率90%) (0.6)	1-メチル-2-プロピル (10)
B	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (-\text{CH}_2\text{C}-) \text{---} (\text{CH}_2\text{CH}-) \text{---} (\text{CH}_2\text{C}-) \text{---} (\text{CH}_2\text{C}-) \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \text{CONH} \quad \quad \quad \text{CN} \quad \quad \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array}$	フェノール/アクリド/ポリアク樹脂 (重量平均分子量 9800) 未反応クレゾール 1.1 重量%含有	ナフキノン-1,2-ジアルデヒド (5)	ジエチルアセテート (15)
			スルホン酸クロリドとヒドロキシル-アセトン 樹脂とのエステル化物 (エステル 化率30%) (0.9)	1-メチル-2-プロピル (10)
C	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (-\text{CH}_2\text{C}-) \text{---} (\text{CH}_2\text{CH}-) \text{---} (\text{CH}_2\text{C}-) \text{---} (\text{CH}_2\text{C}-) \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \text{CONHSO}_2 \quad \quad \quad \text{CN} \quad \quad \quad \text{COOCH}_3 \quad \quad \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	フェノール/アクリド/ポリアク樹脂 (重量平均分子量 9800) 未反応クレゾール 1.1 重量%含有	ナフキノン-1,2-ジアルデヒド (10)	ジエチルアセテート (12)
			スルホン酸クロリドとヒドロキシル-アセトン 樹脂とのエステル化物 (エステル 化率50%) (0.8)	γ-ブチロラクトン (6)


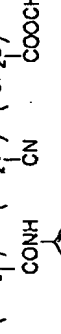
感光液	水不溶でかつアルカリ性水溶液 可溶高分子化合物 (g)	アルコール溶性、油状 樹脂 (g)	お型に作用する 化合物 (g)	塗布溶媒 (g)
D	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (-\text{CH}_2-\text{C}-) \\   \\ \text{COOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (-\text{CH}_2-\text{C}-) \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (-\text{CH}_2-\text{C}-) \\   \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂 [重量平均分子量 9800 (未反応モノ 1.1 重量%含有) (1.95)]	ナフキン-1, 2-ジブチル-5- ノルブレン酸クロリドと 2, 3, 4- トリヒドロキシベンゾエニンのとの エステル化物 (エステル 化率90%) (0.2)  ナフキン-1, 2-ジブチル-5- ノルブレン酸クロリドとヒドロキシル-アセトン 樹脂とのエステル化物 (エステル 化率70%) (0.6)	メチルエチルケトン

【表 3】

$$\begin{array}{c}
 \text{E} \\
 \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})\text{---} \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CONH} \qquad \qquad \text{COO}(\text{m})\text{C}_4\text{H}_9 \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \qquad \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \\
 | \\
 \text{SO}_2\text{NH}_2
 \end{array}$$

表 3

感光液	水不溶でかつアルカリ性水溶液 可溶高分子化合物 (g)	アルカリ可溶性/ポリアクリル樹脂 (g)	ポリアクリルに作用する 化合物 (g)	塗布溶媒 (g)
F	  と との縮合物 (0.5)	フェノール/ビスフェノールA/ポリアクリル樹脂 (重量平均分子量 9800 未反応クレオール 1.1 重量%含有) (1.7)	ナフトキノン-1,2-ジアジド-4- スルホン酸カリウムと2,3,4- トリヒドロキシベンゾフェノンとの エステル化物 (エステル化率70%) (0.8)	ジメチルホルムアミド (15) ジメチルホルムアミド (10) 1-メトキシ-2-プロパノール (5)

G	  と との縮合物 (2.0)	フェノール/ビスフェノールA/ポリアクリル樹脂 (フェノール:ビスフェノールA:ポリアクリル樹脂 比=40:36:24 重量平均分子量 9800 未反応クレオール 1.2 重量%含有) (0.3)	ナフトキノン-1,2-ジアジド-5- スルホン酸カリウムと2,3,4- トリヒドロキシベンゾフェノンとの エステル化物 (エステル化率90%) (0.7)	エチレングリコールジメチルホルムアミド (25)
---	--	--	---	--------------------------

【0104】これらのポジ型感光性平版印刷版サンプル No. 1～No. 16を液体窒素中マイクロームで切断して得た断面をメタノールに5秒間浸漬した後、サンプル表面に導電性を持たせるため、Ptをイオンスパッターで約100Åコーティングした。このサンプルを日立製作所製走査型電子顕微鏡S-900で写真撮影(12K

V、傾斜なし、30000倍)後、東洋紡製汎用画像解析装置Image Analyzer V10で解析して海島構造分散相の最大長径および平均長径を求めた。結果を表4に示す。

【0105】次に、これらのポジ型感光性平版印刷版を30アンペアのカーボンアーク灯で70cmの距離から露光した後、DP-4(商品名:富士写真フイルム株式会



社製)の8倍希釈液により、25℃40秒間自動現像(800U:富士写真フィルム株式会社製自動現像機による)を行った。この時の適性露光時間は濃度差0.15のグレースケール(富士写真フィルム株式会社製)で5段が完全にクリアーになる点とし、これにより感光性平版印刷版の感度とした。またDP-4の8倍希釈液で25℃のバット現像にて40秒現像時におけるグレースケールのベタ段数から二段変化する時間(以下「現像ラチチュード」と称す。)を求めた。これらのポジ型感光性平版印刷版の感度(露光時間)と現像ラチチュードの結果を表4に示す。

【0106】次に、これらの感光性平版印刷版サンプルを、真空焼杯中で、ハイドライドランプを光源として、透明ベース上で、ポジ原稿フィルムを通して、60秒間\*

\*露光し、次いで、富士写真フィルム株式会社製現像液DP-4(1:8)、リンス液FR-3(1:7)を仕込んだ自動現像機を通して処理した。

【0107】得られた平版印刷版のそれぞれを用いて、ハイデルベルグ社製KOR-D型印刷機でUVインキ(株式会社T&K TOKA UV BF)を用いて印刷し、良好な印刷物が得られた枚数を調べた。さらに、同様の印刷を行い、今度は油性インキを用いて約5000枚印刷する毎に機械を停止、プレートクリーナーCL-2(富士写真フィルム株式会社製)で版面をふき、印刷を続けた。このときに良好な印刷物が得られた枚数を調べた。結果を表4に示す。

【0108】

【表4】

表 4

平版印刷版 サ/No.	感光液	乾 方 法	乾燥	加熱処理	海島構造 最大長径	海島構造 ( $\mu\text{m}$ ) 平均長径	耐刷力(万枚) クリーン度	CL-2	感度 (秒)	現像ラチチュード (秒)
1	A	熱風乾燥	なし	なし	0.7	0.5	4.0	3.5	40	180
2		高圧17-乾燥	なし	なし	0.4	0.3	4.5	4.0	25	200
3		熱風乾燥	なし	なし	1.2	1.0	4.0	2.0	80	60
4	B	高圧17-乾燥	なし	なし	0.8	0.6	4.0	3.5	40	120
5		高圧17-乾燥	100℃	なし	0.7	0.5	4.5	4.0	35	140
6		高圧17-乾燥	150℃	なし	0.5	0.4	6.0	6.0	30	150
7	C	熱風乾燥	なし	なし	0.8	0.6	4.5	4.0	45	140
8		高圧17-乾燥	なし	なし	0.5	0.4	5.5	5.5	35	200
9	D	熱風乾燥	なし	なし	0.8	0.7	2.5	1.5	60	80
10		高圧17-乾燥	100℃	なし	0.6	0.5	4.5	4.0	35	160
11	E	熱風乾燥	なし	なし	0.5	0.4	4.0	3.75	35	160
12		高圧17-乾燥	100℃	なし	0.3	0.3	5.0	4.75	30	250
13	F	熱風乾燥	なし	なし	1.1	0.9	2.0	1.0	70	70
14		高圧17-乾燥	なし	なし	0.8	0.6	4.0	3.5	45	150
15	G	熱風乾燥	なし	なし	1.0	0.9	1.5	0.5	120	50
16		高圧17-乾燥	150℃	なし	0.7	0.6	4.0	3.5	50	120

【0109】表4からわかるように、海島構造の分散相

が最大長径0.8 $\mu\text{m}$ 以下で平均長径0.6 $\mu\text{m}$ 以下の

条件を満たしていない平版印刷版サンプルNo. 3、No. 9、No. 13、No. 15は耐刷力または感度や現像ラチチュードが著しく劣るものとなったり、あるいはこれらの両方が著しく劣るものとなっている。しかも、耐刷力はクリーナー（CL-2）を使用すると大きく劣化する。一方、海島構造の分散相が最大長径 $0.8\mu\text{m}$ 以下で平均長径 $0.6\mu\text{m}$ 以下の平版印刷版サンプルは、耐刷力、感度および現像ラチチュードのいずれもが良好であり、クリーナーを使用しても耐刷力はほとんど低下しない。これらの性能は、長径が小さくなるほど向上し、特に、最大長径 $0.6\mu\text{m}$ 以下で平均長径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の平版印刷版サンプルNo. 2、No. 6、No. 8、No. 10、No. 12は、非常に優れていることがわかる。

#### 【0110】

【発明の効果】本発明によれば、特にプレートクリーナーを頻繁に使用する印刷条件下やUVインキを使用した場合にも耐刷力に優れ、現像ラチチュードにも優れたボジ型感光性平版印刷版となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】粒子構造を示す図面代用写真であり、本発明における感光層の海島構造を示すSEM写真である。

【図2】本発明に用いる連続塗布乾燥装置の一例を示す\*

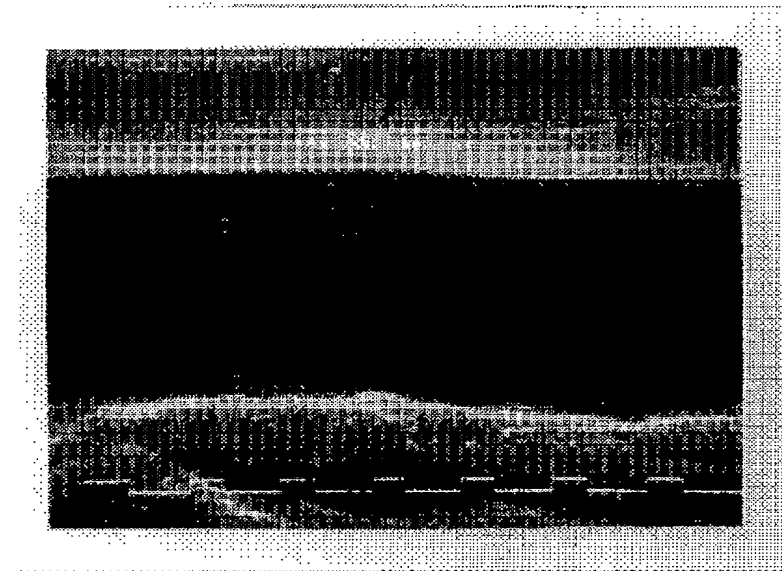
\* 概略構成図である。

#### 【符号の説明】

- 1 アルミニウムウェブ
- 2 塗布ヘッド
- 3 第1乾燥ゾーン
- 4 第2乾燥ゾーン
- 5 給気口
- 6 排気口
- 7 給気口
- 8 排気口
- 9 高圧風発生装置
- 10 熱交換器
- 11 圧力計
- 12 高圧風吹き出しノズル
- 13 ガイドロール
- 14 ガイドロール
- 15 ガイドロール
- 16 ガイドロール
- 17 ガイドロール
- 18 風量調節ダンパー
- 19 風量調節ダンパー

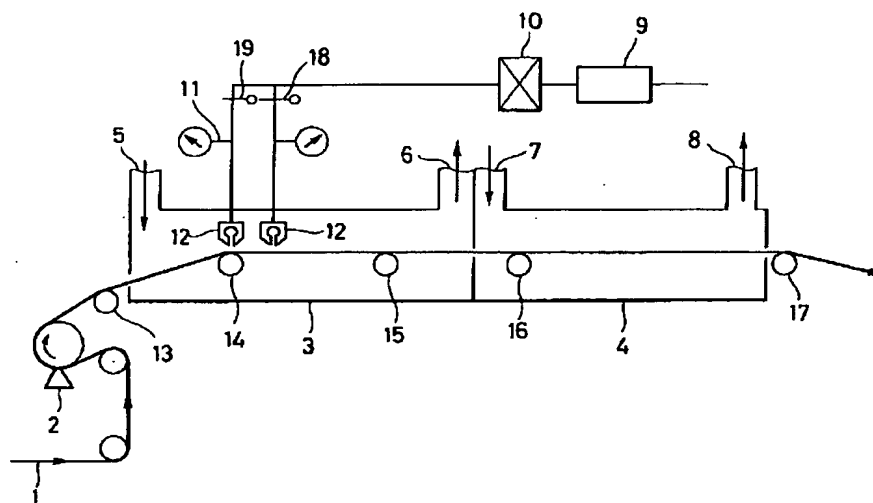
#### 【図1】

#### 図面代用写真



( $\times 11250$ )

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 北田 一行  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
 真フィルム株式会社内

(72)発明者 小田 和孝  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
 真フィルム株式会社内